日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

05.11.2004

REC'D 2 3 DEC 2004

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2004年10月29日

出願番号 Application Number:

特願2004-315486

[ST. 10/C]:

[JP2004-315486]

出 願 人
Applicant(s):

ソニー株式会社

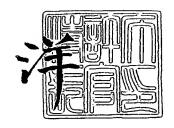
CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年12月13日





ページ:



【書類名】 特許願

【整理番号】 0400074606

 【提出日】
 平成16年10月29日

 【あて先】
 特許庁長官 殿

 【国際特許分類】
 C09K 11/06

C07C211/61

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 高田 一範

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

【氏名】 植田 尚之

【特許出願人】

【識別番号】 000002185 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086298

【弁理士】

【氏名又は名称】 船橋 國則 【電話番号】 046-228-9850

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-377904 【出願日】 平成15年11月 7日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004-255344 【出願日】 平成16年 9月 2日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007364 【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

 【包括委任状番号】
 9904452

1/



【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記一般式 (1) で示され、緑色発光する素子の発光層に用いられる ことを特徴とする有機発光材料。

【化1】

ただし、一般式(1)中において、 n^1 は0以上3以下の整数であり、 R^1 は炭素数10以下のアルキル基であり、A r^1 は炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数10以下の置換基を有しても良い一価基であり、A r^2 は環数 $1\sim3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基である。

【請求項2】

請求項1記載の有機発光材料において、

前記一般式 (1) 中の $A r^1$ が無置換のフェニル基であり、 n^1 が0であり、 $A r^2$ が無置換のビフェニルから誘導される二価基である

ことを特徴とする有機発光材料。

【請求項3】

下記一般式(2)で示される有機発光材料。

【化2】

一般式 (2) 中において、 n^1 は 0 以上 3 以下の整数であり、 R^1 は炭素数 1 0 以下のアルキル基であり、A r^1 は炭素数 2 0 以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数 1 0 以下の置換基を有しても良い一価基であり、A r^2 は環数 1 \sim 3 の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数 3 0 以下の環集合体から誘導され炭素数 4 以下の置換基を有しても良い二価基である。ただし、前記一価基が無置換のフェニル基であり、かつ前記二価基が無置換のビフェニルから誘導される二価基であり、かつ 2 つのフルオランテンが位置番号 3 で窒素に結合している場合を除く。

【請求項4】

請求項3記載の有機発光材料において、

前記一般式 (2) に示される有機発光材料は、緑色発光の有機素子の発光層に用いられる発光性材料である

ことを特徴とする有機発光材料。

【請求項5】

請求項3記載の有機発光材料において、

前記一般式 (2) 中の Ar^2 を構成する環集合体は、ビフェニル、ビナフチル、または

出証特2004-3113737

2/



ビアントラセニルである

ことを特徴とする有機発光材料。

【請求項6】

請求項3記載の有機発光材料において、

前記一般式 (2) 中の、A r ¹を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基が、炭素数 10以下の置換基を有している

ことを特徴とする有機発光材料。

【請求項7】

請求項6記載の有機発光材料において、

前記炭素数10以下の置換基は、メチル基、エチル基、i-プロピル基、およびtープチル基から選ばれたアルキル基、またはフェニル基である

ことを特徴とする有機発光材料。

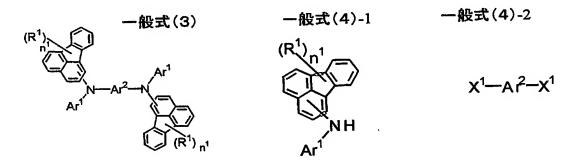
【請求項8】

下記一般式(3)に示す有機材料の製造方法であって、

下記一般式(4)-1に示す化合物および一般式(4)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

【化3】



ただし、一般式(3)および一般式(4)-1中において、 n^1 は 0 以上 3 以下の整数であり、 R^1 は炭素数 1 0 以下のアルキル基であり、A r^1 は炭素数 2 0 以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数 1 0 以下の置換基を有しても良い一価基である。また、一般式(3)および一般式(4)-2中において、A r^2 は環数 $1\sim 3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数 3 0 以下の環集合体から誘導され炭素数 4 以下の置換基を有しても良い二価基である。さらに、一般式(4)-2中において、X 1 は、ハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基である。

【請求項9】

請求項8記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式 (4) -2中のA r^2 を構成する環集合体がビフェニル、ビナフチル、またはビアントラセニルのうちの1つである

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

【請求項10】

下記一般式(3)に示す有機材料の製造方法であって、

下記一般式 (5) -1に示す化合物および一般式 (5) -2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

【化4】

ただし、一般式 (3) および一般式 (5) -1中において、 n^1 は 0 以上 3 以下の整数であり、 R^1 は炭素数 1 0 以下のアルキル基である。また、一般式 (5) -1中において、 X^2 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基である。さらに、一般式 (3) および一般式 (5) -2中において、A r^1 は炭素数 2 0 以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数 1 0 以下の置換基を有しても良い一価基であり、A r^2 は環数 $1\sim 3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数 3 0 以下の環集合体から誘導され炭素数 4 以下の置換基を有しても良い二価基である。

【請求項11】

請求項10記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式 (5) -2中の Ar^2 を構成する環集合体がビフェニル、ビナフチル、またはビアントラセニルのうちの1つである

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

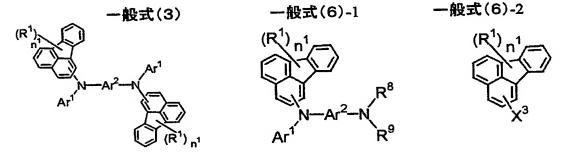
【請求項12】

下記一般式(3)に示す有機材料の製造方法であって、

下記一般式 (6) -1に示す化合物および一般式 (6) -2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

【化5】



ただし、一般式 (3)、一般式 (6) -1および (6) -2中において、 n^1 は 0 以上 3 以下の整数であり、 R^1 は炭素数 1 0 以下のアルキル基である。また、一般式 (3) および一般式 (6) -1中において、A r^1 は炭素数 2 0 以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数 1 0 以下の置換基を有しても良い一価基であり、A r^2 は環数 1 ~3 の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数 3 0 以下の環集合体から誘導され炭素数 4 以下の置換基を有しても良い二価基である。また、一般式 (6) -1中において、 R^8 は水素原子或いはA r^1 であり、 R^9 は水素原子である。さらに、一般式 (6)) -2中において、 X^3 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基である。

【請求項13】

請求項12記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式 (6) – 1 中のA r^2 を構成する環集合体がビフェニル、ビナフチル、または

出証特2004-3113737



ビアントラセニルのうちの1つである

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

【請求項14】

下記一般式(3)に示す有機材料の製造方法であって、

下記一般式 (7) に示す化合物を、等量の金属、金属塩あるいは金属触媒を用いて反応 させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法

【化6】

ただし、一般式(3)および一般式(7)中において、 n^1 は 0 以上 3 以下の整数であり、 R^1 は炭素数 1 0 以下のアルキル基であり、A r^1 は炭素数 2 0 以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数 1 0 以下の置換基を有しても良い一価基である。また、一般式(3)中において、A r^2 は環数 $1\sim3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数 3 0 以下の環集合体から誘導され炭素数 4 以下の置換基を有しても良い二価基である。さらに、一般式(7)中において、A r^3 は環数 $1\sim3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数 4 以下の置換基を有しても良い二価基であり、 X^4 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基である

【請求項15】

請求項14記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式 (7) に示す化合物 X^4 をマグネシウムハライド、ボロン酸あるいはボロン酸エステルに変換した化合物と、一般式 (7) に示す化合物とを反応させる

ことを特徴とする有機材料の製造方法。

【請求項16】

請求項14記載の有機材料の製造方法において、

前記一般式 (7) 中のA r^3 は、ベンゼン、ナフタレン、或いはアントラセンから誘導された二価基である

ことを特徴とする有機材料の製造方法。



【書類名】明細書

【発明の名称】有機発光材料および有機材料の製造方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、有機発光材料および有機材料の製造方法に関し、特には発光素子の発光層に 添加することにより緑色に発光する有機発光材料および有機材料の製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

有機ELディスプレイは、発光素子として有機EL素子を配列形成してなる表示装置であり、その鮮やかさ、薄さなどから次世代フラットパネルディスプレイの候補として、脚光を浴びている。しかしながら、その実用化にいたるためには、有機EL素子における発光効率の高効率化、発光寿命の長寿命化が必須である。このような中、有機EL素子の発光効率および発光輝度の向上を目的として、一対の電極間にベンゾフルオランテン誘導体を含有する層を狭持した構成が提案されている(下記特許文献1~3参照)。

[0003]

【特許文献1】特開2002-69044号公報

【特許文献2】特開2002-43058号公報

【特許文献3】特開平10-189247号公報

[0004]

また、上記有機EL素子を用いた有機ELディスプレイにおいて、フルカラーディスプレイを実現する上では、発光効率、色純度、および信頼性の高い三原色(赤色、緑色、青色)の発光材料を用いることが不可欠である。これらのうち緑色の発光材料は、最も古くから研究されており、クマリンやキナクリドン等の、レーザー色素骨格を基本とした材料開発が続けられてきている(下記特許文献4,5参照)。

[0005]

【特許文献4】米国特許第4,736,032号明細書

【特許文献 5】米国特許第5, 593, 788号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

有機ELディスプレイの商品化にとって最も重要な課題は、高信頼性素子の獲得である。しかしながら、有機発光材料は、素子中で過酷な励起、失活課程の繰り返される条件下にさらされているため、素子構成中の有機材料の一部は化学変化を受けざるを得ない状況下にあり、発光効率および信頼性の点で未だに充分でない。

[0007]

そこで本発明は、発光効率および色純度が十分に良好でかつ信頼性のより高い、緑色の 有機発光材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0008]

このような目的を達成するための本発明の第1の有機発光材料は、下記一般式 (1) で示され、緑色発光する発光素子 (例えば有機EL素子) の発光層に用いられることを特徴としている。

2/



[0009]

この一般式(1)中において、 n^1 は0以上3以下の整数であり、 R^1 は炭素数10以下のアルキル基である。そして、 n^1 =2~3であって、フルオランテンにおけるの複数の置換部位(炭素原子の位置番号)に対して2~3個の R^1 が置換される場合、これらの R^1 はそれぞれが独立に炭素数10以下のアルキル基であって良い。また、A r^1 は、炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基であり、炭素数10以下の置換基を有していても良い。さらに、A r^2 は、環数1~3 の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数10以下の環集合体から誘導された二価基である。この二価基は、炭素数14以下の置換基を有しても良い。

[0010]

また、本発明の第2の有機発光材料は、下記一般式(2)で示される有機発光材料である。

【化8】

[0011]

この一般式(2)は、上述の一般式(1)と同様であり、 n^1 、 R^1 、 Ar^1 、 Ar^2 も上述した一般式(1)と同様である。しかしながら、第2の有機発光材料においては、一般式(2)において、 Ar^1 を構成する一価基が無置換のフェニル基であり、かつ Ar^2 を構成する二価基が無置換のビフェニルから誘導される二価基であり、かつ2つのフルオランテンがその位置番号3において窒素に結合している場合を除くこととする。

[0012]

また、このような第2の有機発光材料は、緑色発光する発光素子(例えば有機EL素子)の発光層に用いられる発光性材料であることとする。

[0013]

以上のような構成の本発明の第1の有機発光材料および第2の有機発光材料は、構成元素数が3であって非常に強固な分子骨格を有する。つまり、従来、緑色発光の有機発光材料として幅広く使用されているA1q3は、その構成元素数が5(炭素、水素、酸素、窒素、アルミニウム)である。また、この他にもクマリンやキナクリドン等の、従来の緑色発光の有機発光材料は、そのほとんどが構成元素数4以上である。これにより、本発明の有機発光材料は構成元素数が3と、従来の緑色発光の有機発光材料と比較して構成元素数が少なく、これによりより強固な分子骨格が実現されるのである。したがって、本発明の有機発光材料は、緑色発光の有機発光材料としての耐性が高く劣化が小さく抑えられる。しかも、この有機発光材料を緑色発光の発光層に用いることにより、色度の高い高輝度発光の発光素子(例えば有機EL素子)が構成される。

3/



[0014]

また、本発明は、上述した第1の有機発光材料および第2の有機発光材料の両方を含む 下記一般式 (3) に示す有機材料の製造方法でもある。

【化9】

[0015]

この一般式 (3) は、上述の一般式 (1) および一般式 (2) と同様であり、 n^1 、 R^1 、 $A r^1$ 、 $A r^2$ も上述した一般式(1)および一般式(2)と同様であると共に、 $A r^1$ を構成する一価基が無置換のフェニル基であり、かつAr²を構成する二価基が無置換の ビフェニルから誘導される二価基である場合も含んでいる。

[0016]

このうち、第1の製造方法は、下記一般式(4)-1に示す化合物および一般式(4)-2 に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラ ジウム触媒または銅触媒が用いられる。

【化10】

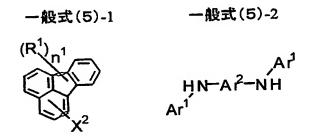
[0017]

これらの一般式(4) -1および一般式(4) -2中における、 n^1 、 R^1 、A r^1 、A r^2 は 、上述した一般式 (3) における n^1 、 R^1 、 $A r^1$ 、 $A r^2$ と同様であることとする。また 、一般式(4) -2中における X^1 は、ハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスル ホン酸エステル基であることとする。

[0018]

また、第2の製造方法は、下記一般式(5)-1に示す化合物および一般式(5)-2に示 す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウ ム触媒または銅触媒が用いられる。

【化11】



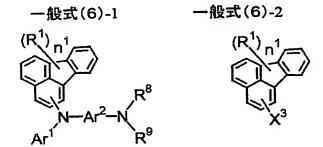


これらの一般式(5)-1および一般式(5)-2中における n^1 、 R^1 、 A r^1 、 A r^2 は、上述した一般式(3)における n^1 、 R^1 、 A r^1 、 A r^2 と同様であることとする。また、一般式(5)-1中における X^2 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。

[0020]

また、第3の製造方法は、下記一般式(6)-1に示す化合物および一般式(6)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。

【化12】



[0021]

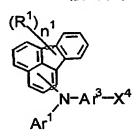
これらの一般式(6)-1および一般式(6)-2中における n^1 、 R^1 、 Ar^1 、 Ar^2 は、上述した一般式(3)における n^1 、 R^1 、 Ar^1 、 Ar^2 と同様であることとする。また、一般式(6)-1中における R^8 は水素原子或いは、 Ar^1 であり、 R^9 は水素原子であり、さらに、一般式(6)-2中における X^3 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。

[0022]

また、第4の製造方法は、下記一般式 (7) に示す化合物を、等量の金属 (例えば銅)、金属塩 (例えば銅、ニッケル) あるいは金属触媒 (例えばニッケル、パラジウム、または銅) を用いて反応させる製造方法である。

【化13】

一般式(7)



[0023]

この一般式(7)中における n^1 、 R^1 、 Ar^1 は、上述した一般式(3)における n^1 、 R^1 、 Ar^1 と同様であることとする。また、一般式(7)中における Ar^3 は、環数 $1\sim 3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数 4 以下の置換基を有しても良い二価基であり、 X^4 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。

[0024]

このような第4の製造方法においては、上述した前記一般式(7)に示す化合物 X⁴を マグネシウムハライド、ボロン酸あるいはボロン酸エステルに変換した化合物と、一般式 (7)に示す化合物とを反応させても良い。

[0025]



以上のような第1~第4の何れかの製造方法により、一般式(3)に示される有機材料が合成される。

【発明の効果】

[0026]

以上説明した本発明の第1の有機発光材料および第2の有機発光材料によれば、耐性が高く劣化が小さく抑えられ、かつ発光効率および色純度が十分に良好な緑色発光の有機素子を得ることが可能になる。またこの結果、このような有機発光材料を有機層に用いたの有機素子と共に、例えば赤色発光素子および青色発光素子を1組にして画素を構成することにより、色再現性の高いフルカラー表示が可能になる。

[0027]

また、本発明の有機材料の製造方法によれば、上述した緑色発光の発光層を構成する材料として適する有機材料を合成することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0028]

次に、本発明の実施の形態を説明する。本発明の第1の有機発光材料は、下記一般式(1)で示され、緑色発光の発光素子(例えば有機EL素子)の発光層に用いられることを特徴としている。

【化14】

[0029]

[0030]

そして、このような緑色発光の有機発光材料の代表的な具体例としては、一般式(1)中の Ar^1 が無置換のフェニル基であり、 n^1 が0であり、 Ar^2 が無置換のビフェニルから誘導される二価基である下記構造式(1)の材料を例示することができる。

【化15】

構造式(1)

[0031]

また、本発明の第2の有機発光材料は、下記一般式 (2) で示される有機発光材料であ 出証特2004-3113737

6/



【化16】

[0032]

この一般式(2)中において、 n^1 、 R^1 、A r^1 、A r^2 は上述した一般式(1)と同様である。すなわち、 n^1 は 0 以上 3 以下の整数であり、 R^1 は炭素数 1 0 以下のアルキル基である。そして、 $n^1 = 2 \sim 3$ であっって、フルオランテンにおけるの複数の置換部位(炭素原子の位置番号)に対して R^1 が置換される場合、それぞれが独立に炭素数 1 0 以下のアルキル基であって良い。また、A r^1 は炭素数 2 0 以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基であり、炭素数 1 0 以下の置換基を有しても良い。さらに、A r^2 は環数 1 ~ 3 の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数 3 0 以下の環集合体から誘導される二価基であり、炭素数 4 以下の置換基を有しても良い。ただし、この一般式(2)中において、一価基が無置換のフェニル基でありかつ二価基が無置換のビフェニルから誘導される二価基でありかつ 2 つのフルオランテンが位置番号 3 で登素に結合している場合を除くこととする。つまり、第 2 の有機発光材料からは、上記構造式(1)の材料が除かれるのである。これに対し、第 1 の有機発光材料としては、ここで詳細に説明する本第 2 の有機発光材料が含まれることになる。

[0033]

また、この有機発光材料(第2の有機発光材料)は、緑色発光する素子(例えば有機EL素子)の発光層に用いられる発光性材料であることとする。

[0034]

特に、一般式 (2) で示される中の Ar^2 を構成する環集合体としては、例えばビフェニル、ビナフチル、またはビアントラセニルを用いることができる。そして、 Ar^2 は、これらの環集合体体から誘導される二価基に、炭素数 4 以下の置換基を有しても良い。

[0035]

このような第2の有機発光材料のうち、一般式(2)で示される中の Ar^2 を構成する 環集合体がビフェニルであり、 Ar^1 を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から 誘導される一価基がフェニル基である場合の一例として、有機発光材料は下記一般式(8)に示される構成とすることができる。

【化17】

[0036]

この一般式 (8) 中における、 R^2 , n^3 は、一般式 (2) 中の R^1 、 n^1 に相当する。また、一般式 (8) 中の R^3 は一般式 (2) 中のA r^1 が有する炭素数 10以下の置換基に相当し、一般式 (8) 中の n^4 は一般式 (2) のA r^1 が有する炭素数 10以下の置換基の数

出証特2004-3113737

7/



に相当する。そして、この一般式(8)中においてフルオランテンの各置換部位に結合された n^3 個の R^2 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基から選ればれたアルキル基であり、 n^3 は 0 以上 3 以下の整数であることとする。また、一般式(8)中における n^4 個の R^3 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、およびt-ブチル基から選ればれたアルキル基、またはフェニル基であり、 n^4 は 0 以上 3 以下の整数であることとする。ただし、一般式(8)に示したように、一般式(2)中における A r^1 がフェニル基である場合には、 n^4 は 1 以上 3 以下の整数であることが好ましい。

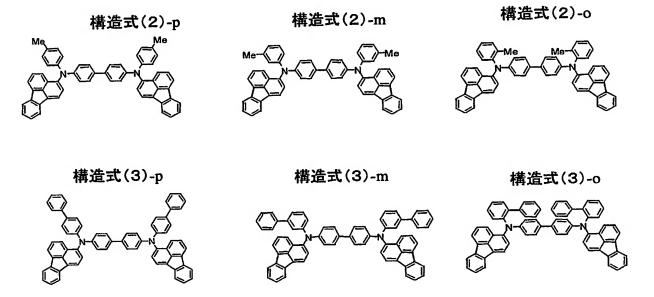
[0037]

そして、一般式(2)中の Ar^1 を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基が、炭素数10以下の置換基を有しており、この置換基(すなわち一般式(8)における R^3)がメチル基、エチル基、i-プロピル基、およびt-ブチル基から選ばれたアルキル基、またはフェニル基であるものは、後述するようにアモルファス性に優れた材料となる。

[0038]

以上のような有機発光材料の具体例としては、下記構造式(2)-p~(3)-oの化合物を例示することができる。

【化18】



[0039]

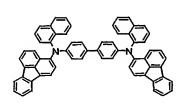
また、第2の有機発光材料のうち、上述した一般式(2)中のA r^2 を構成する環集合体がビフェニルである場合、A r^1 を構成する単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導される一価基は、フェニル基であることに限定されることはない。例えば、この1 価基は、フルオランテンやナフタレンから誘導された一価基であっても良い。このような有機発光材料の具体例としては、下記構造式(7)~(8)の化合物を例示することができる

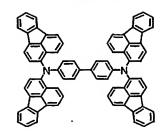


【化19】

構造式(7)

構造式(8)





[0040]

以上のうち、下記構造式(2)-p~(3)-oや、構造式(7)に示すように、一般式(2)中のA r1(置換基も含む)が、ビフェニル基、メチル基を有するフェニル基、またはナフチル基である有機発光材料は、後述するようにアモルファス性に優れた材料となる

[0041]

そして、一般式(2)で示される中のAr²を構成する環集合体がビナフチルである場合、有機発光材料は下記一般式(9)に示される構成であることが好ましい。

【化20】

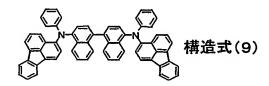
[0042]

この一般式(9)中における、 R^4 , n^5 は、一般式(2)中の R^1 、 n^1 に相当する。また、一般式(9)中の R^5 は一般式(2)中のA r^1 が有する炭素数 1 0以下の置換基に相当し、一般式(9)中の n^6 は一般式(2)のA r^1 が有する炭素数 1 0以下の置換基の数に相当する。そして、この一般式(9)中においてフルオランテンの各置換部位に結合された n^5 個の R^4 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基から選ればれたアルキル基であり、 n^5 は 0以上 3以下の整数であることとする。また、一般式(9)中における n^6 個の R^5 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、およびt-ブチル基から選ればれたアルキル基、またはフェニル基であり、 n^6 は 0 以上 3 以下の整数であることとする。

[0043]

このような有機発光材料の具体例としては、下記構造式 (9) の化合物を例示することができる。特にこの構造式 (9) に示す有機発光材料は、後述するようにアモルファス性に優れた材料となる。

【化21】



[0044]

さらに、一般式(2)で示される中のAr²を構成する環集合体がビアントラセニルで 出証特2004-3113737



ある場合、有機発光材料は下記一般式(10)に示される構成であることが好ましい。 【化22】

[0045]

この一般式(10)中における、 R^6 , n^7 は、一般式(2)中の R^1 、 n^1 に相当する。また、一般式(10)中の R^7 は一般式(2)中のA r^1 が有する炭素数 1 0 以下の置換基に相当し、一般式(10)中の n^8 は一般式(2)のA r^1 が有する炭素数 1 0 以下の置換基の数に相当する。そして、この一般式(10)中においてフルオランテンの各置換部位に結合された n^7 個の R^6 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、t-ブチル基から選ればれたアルキル基であり、 n^7 は 0 以上 3 以下の整数であることとする。また、一般式(10)中における n^8 個の R^7 は、それぞれ独立にメチル基、エチル基、i-プロピル基、およびt-ブチル基から選ればれたアルキル基、またはフェニル基であり、 n^8 は 0 以上 3 以下の整数であることとする。

[0046]

このような有機発光材料の具体例としては、下記構造式 (10) の化合物を例示することができる。

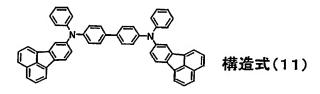
【化23】



[0047]

尚、一般式(2)で示される第2の有機発光材料として、一般式(8)~(10)および構造式(1)~(9)では、2つのフルオランテンが、それぞれの炭素原子の位置番号3で窒素に結合している場合を例示した。しかしながら、第2の有機発光材料は、これに限定されることなく、例えば下記構造式(11)に示すように、他の位置番号で窒素に結合している化合物であっても良い。特にこの構造式(11)に示す有機発光材料は、後述するようにアモルファス性に優れた材料となる。

【化24】



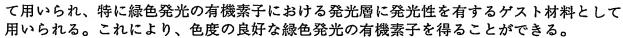
[0048]

このように、フルオランテンが、他の位置番号 [構造式 $(1\ 1)$ では位置番号 8] で窒素に結合している場合であっても、一般式 (2) における n^1 、 R^1 、A r^1 、A r^2 は、一般式 (8) ~ $(1\ 0)$ を用いて説明したと同様であることとする。

[0049]

以上説明した第1および第2の有機発光材料は、有機素子の発光層を構成する材料とし 出証特2004-3113737





[0050]

特に、以上説明した本発明の第1の有機発光材料および第2の有機発光材料は、構成元素数が3であって非常に強固な分子骨格を有する。つまり、従来、緑色発光の有機発光材料として幅広く使用されているAlq3は、その構成元素数が5(炭素、水素、酸素、窒素、アルミニウム)である。また、この他にもクマリンやキナクリドン等の、従来の緑色発光の有機発光材料は、そのほとんどが構成元素数4以上である。これにより、本発明の有機発光材料は構成元素数が3と、従来の緑色発光の有機発光材料と比較して構成元素数が少なく、これによりより強固な分子骨格が実現されるのである。したがって、本発明の有機発光材料は、緑色発光の有機発光材料としての耐性が高く劣化が小さく抑えられる。しかも、この有機発光材料を緑色発光の発光層に用いることにより、色度の高い高輝度発光の有機素子が構成される。

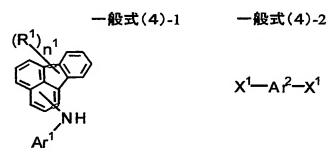
[0051]

次に、上記一般式(1)に示す第1のEL発光材料および上記一般式(2)に示す第2の有機発光材料の製造方法を説明する。尚、ここで示す製造方法で得られる有機材料は、有機発光材料として用いられるものに限定されるものではない。

[0052]

まず、このような有機材料を得るための第1の製造方法は、(4)-1に示す化合物および一般式(4)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。

【化25】



[0053]

これらの一般式(4)-1および一般式(4)-2中における、 n^1 、 R^1 、 Ar^1 、 Ar^2 は、上述した第 1 の有機発光材料および第 2 の有機発光材料の説明に用いた各一般式における n^1 、 R^1 、 Ar^2 と同様であることとする。また、一般式(4)-2中における X^1 は、ハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。 X^1 がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

[0054]

特に、このような第1の製造方法では、一般式 (4)-2中のAr²を構成する環集合体として例えば、ビフェニル、ビナフチル、およびビアントラセニルが好適に用いられる。

[0055]

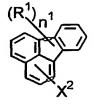
また、上記有機材料を得るための第2の製造方法は、下記一般式(5)-1に示す化合物および一般式(5)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。



[11:26]

一般式(5)-1

一般式(5)-2



[0056]

これらの一般式(5)-1および一般式(5)-2中における n^1 、 R^1 、 Ar^1 、 Ar^2 は、上述した第 1 の有機発光材料および第 2 の有機発光材料の説明に用いた各一般式における n^1 、 R^1 、 Ar^2 と同様であることとする。また、一般式(5)-1中における X^2 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。 X^2 がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

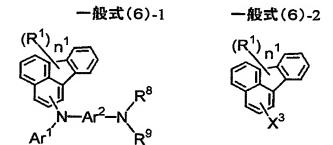
[0057]

特に、このような第2の製造方法では、一般式(5)-2中のAr²を構成する環集合体として例えば、ビフェニル、ビナフチル、およびビアントラセニルが好適に用いられる。

[0058]

そして、第3の製造方法は、下記(6)-1に示す化合物および一般式(6)-2に示す化合物を、金属触媒を用いて反応させる製造方法である。金属触媒としては、パラジウム触媒または銅触媒が用いられる。

【化27】



[0059]

これらの一般式(6)-1および一般式(6)-2中における n^1 、 R^1 、 Ar^1 、 Ar^2 は、上述した第 1 の有機発光材料および第 2 の有機発光材料の説明に用いた各一般式における n^1 、 R^1 、 Ar^2 と同様であることとする。また、一般式(6)-1中における R^8 は水素原子或いは Ar^1 であり、 R^9 は水素原子であり、さらに、一般式(6)-2中における X^3 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。 X^3 がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

[0060]

特に、このような第3の製造方法では、一般式 (6)-1中のAr²を構成する環集合体として例えば、ビフェニル、ビナフチル、およびビアントラセニルが好適に用いられる。

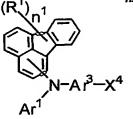
[0061]

また、第4の製造方法は、下記一般式 (7) に示す化合物を、等量の金属 (銅)、金属 (銅またはニッケル) 塩あるいは金属触媒 (ニッケル触媒、パラジウム触媒、または銅触媒) を用いて反応させる製造方法である。

ページ: 12/

【化28】

一般式(7)



[0062]

これらの一般式(7)中における n^1 、 R^1 、 Ar^1 は、上述した第1の有機発光材料および第2の有機発光材料の説明に用いた各一般式における n^1 、 R^1 、 Ar^1 と同様であることとする。また、一般式(7)中における Ar^3 は、環数 $1\sim3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基であり、 X^4 はハロゲン原子あるいはペルフルオロアルキカンスルホン酸エステル基であることとする。 X^4 がハロゲン原子である場合には、臭素またはヨウ素が用いられる。

[0063]

特に、このような第4の製造方法では、一般式 (7) 中のAr³を構成する環集合体として例えば、ベンゼン、ナフタレン、或いはアントラセンから誘導された二価基が好適に用いられる。

[0064]

また、このような第4の製造方法においては、上述した前記一般式 (7) に示す化合物 X³をマグネシウムハライド、ボロン酸あるいはボロン酸エステルに変換した化合物と、一般式 (7) に示す化合物とを反応させても良い。

【実施例】

[0065]

以下、本発明の実施例を説明する。ここでは、一般式 (5) -1および一般式 (5) -2を 用いて説明した第2の製造方法によって有機発光材料を合成する方法を説明する。

[0066]

<実施例1>

次のようにして構造式 (1) の化合物を合成した。

[0067]

先ず、トルエン($200 \, \text{ml}$)、トリ(t-ブチル)ホスフィン($0.4 \, \text{g}, 20 \, \text{mmol}$)、酢酸パラジウム($0.1 \, \text{g}, 4.5 \, \text{mmol}$)、N, N-ジフェニルベンジジン($4.8 \, \text{g}, 14 \, \text{mmol}$)、ナトリウムt-ブトキシド($4.8 \, \text{g}, 50 \, \text{mmol}$)の混合物に、3-ブロモフルオランテン($9.0 \, \text{g}, 32 \, \text{mmol}$)を $3 \, \text{回に分けて投入し、} 90 \, \text{℃にて} 50 \, \text{時間反応加熱した}$

[0068]

室温まで冷却後、結晶をろ過し、少量のトルエンで洗浄した。粗品をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、得られた生成物を昇華精製したところ、構造式(1)の化合物(3.5g,34%)を得た。

[0069]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0070]

(a) MS [TOF] m/z = 736.4 [(M⁺)]

(b) ${}^{1}H-NMR$ (400MHz, CDCl₃); 7.00 (m, 2H), 7.10-7.18 (8H), 7.20-7.28 (4H), 7.30-7.47 (12H), 7.65 (d, 2H, J=8.5Hz), 7.70-7.80 (8H)

出証特2004-3113737

- (c) UV-VIS吸収スペクトルピーク443nm
 - (d) 蛍光スペクトルピーク543 nm (in Dioxane)

[0071]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(1)の化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(1)の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

[0072]

<実施例2>

下記反応式(1)に従って、構造式(2)-pの化合物を合成した。

【化29】

反応式(1)

[0073]

先ず、(c 1)4,4'-ジョード-1,1'-ビフェニル(3 5 g, 8 6 mmol)を、4-メチルアニリン(9 2 g, 8 6 mmol)、銅粉(2.7 g, 4 3 mmol)、炭酸カリウム(1 2 g, 8 6 mmol)とともに、1 7 0 $\mathbb C$ で2 4 時間攪拌した。反応容器にテトラヒドロフラン(4 0 0 ml)を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、酢酸エチル、n-ヘキサン、およびアセトニトリルで洗浄後、結晶を乾燥し、(c 2)N, N'ービス(4 - メチルフェニル)ベンジジン(1 3 g, 4 0 %)を得た。

[0074]

次いで、3-ヨードフルオランテン(20g, 70 mmol)、酢酸パラジウム(0.2g, 0.89 mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン(0.6g, 3.0 mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(7.9g, nmol)、乾燥トルエン(370 m 1)の混合液に、(c2)N, N'-ビス(4-メチルフェニル)ベンジジン(11g, 28 mmol)を3回に分けて加え、110 Cで 18 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却してろ過し、ろ液を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、構造式(2)-pのジフルオランテニル(8.8g, 42%)を得た。

[0075]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0076]

- (a) MS [TOF] m/z = 763.7 [(M⁺)]
- (b) ${}^{1}H-NMR$ (CDC13) δ (ppm); 2. 16(s, 6H), 7. 06 (s, 10 H), 7. 08 (m, 2H), 7. 29-7. 43 (12H), 7. 65 (d, 2H, J = 6. 5Hz), 7. 80-7. 89 (8H)
- (c) UV-VIS吸収スペクトルピーク451nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク551nm(in Dioxane)

[0077]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(2)-pの化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(2)-pの化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された

[0078]



<実施例3>

下記反応式(2)に従って、構造式(2)-mの化合物を合成した。 【化30】

[0079]

先ず、(c 1)4,4'-ジョード-1,1'-ビフェニル(2 0 g, 4 9 mmol)、3-メチルアニリン(1 9 5 g, 1.8 mol)、銅粉(1 1 g, 1 6 0 mmol)、炭酸カリウム(2 5 g, 1 8 0 mmol)を、1 7 0 $\mathbb C$ で 2 4 時間加熱した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をテトラヒドロフラン(4 0 0 ml)を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、テトラヒドロフラン-メタノールから再結晶し、さらにアセトニトリルで 2 回スラリー洗浄して、(c 3) N, N'-ビス(3 - メチルフェニル)ベンジジン(3.1 g, 1 7%)を得た。

[0080]

次いで、3-3-ドフルオランテン(5.9g,18mmol)、酢酸パラジウム(55mg,0.25mmol)、トリーt-ブチルホスフィン(0.2ml,0.82mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(2.4g,20mmol)、乾燥トルエン(100ml)の混合液に、(c3) N, N' -ビス(3-メチルフェニル)ベンジジン(3.0g,8.2mmol)を3回に分けて加え、100で 17 時間攪拌した。反応容器を冷却し、テトラヒドロフラン(450ml)を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。得られた結晶をキシレンから再結晶して、構造式(2)-moジフルオランテニル体(3.0g,48%)を得た。

[0081]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0082]

- (a) MS [TOF] m/z = 763.7 [(M⁺)].
- (b) $^{1}H-NMR$ (CDC1₃) δ (ppm) ; 2. 13 (s, 6H), 6. 82 (m, 2 H), 6. 92-6. 98 (4 H), 7. 08-7. 15 (6 H), 7. 31-7. 45 (12H), 7. 65 (d, 2H, J=8Hz), 7. 81-7. 80 (8H)
- (c) UV-VIS吸収スペクトルピーク448nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク546 nm (in Dioxane)

[0083]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(2)-mの化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(2)-mの化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された

[0084]

<実施例4>

下記反応式(3)に従って、構造式(2)-oの化合物を合成した。



【化31】

反応式(3)

[0085]

先ず、(c1)4,4'ージョードー1,1'ービフェニル(19g,15mmol)、2-メチルアニリン(180g,1.7mol)、銅粉(10g,160mmol)、炭酸カリウム(23g,170mmol)を、170m0で23時間加熱した。反応容器を冷却して固形物を ろ取し、テトラヒドロフランで洗浄した。得られた洗浄液を減圧留去し、粗結晶を得た。 粗結晶をテトラヒドロフランーメタノールから再結晶して、(c5)m,m1'ービス(2-メチルフェニル)ベンジジン(11m0,64%)を得た。

[0086]

3-ヨードフルオランテン(18g, 55 mmol)、酢酸パラジウム(170 mg, 0.76 mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン(0.51g, 2.5 mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(7.2g, 75 mmol)、乾燥キシレン(370 ml)の混合液に、(c5)N,N'ービス(2-メチルフェニル)ベンジジン(9.2g, 25 mmol)を 3 ml 回に分けて加え、100 Cor 17 Hll 指指した。反応容器を冷却し、テトラヒドロフランを加え、ろ過した。ろ液を濃縮して得られた結晶をメタノールでスラリー洗浄し、キシレンから 4 ml 回再結晶して、構造式(2)-oに示すジフルオランテニル体(6.2g, 32%)を得た。

[0087]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。また、図1には、ここで得られた構造式(2)-oの化合物のNMRのスペクトルを示す。

[0088]

- (a) MS [TOF] m/z = 763. 3 [(M⁺)]
- (b) $^{1}H-NMR$ (CDC1₃, 400MHz) δ (ppm); 2.09 (s, 6H), 6.91 (m, 2H), 7.09 (dt, 2H, J=7Hz, 7Hz), 7.10-7.19 (6H), 7.22-7.28 (4H), 7.29-7.44 (10H), 7.61 (d, 2H, J=8Hz), 7.75 (d, 2H, J=8Hz), 7.78-7.88 (6H)
- (c)UV-VIS吸収スペクトルピーク455nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク536nm (in Dioxane)

[0089]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式 (2) -oの化合物が合成されたことが確認された。また上記 (d) の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式 (11) の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された

[0090]

<実施例5>

下記反応式(4)に従って、構造式(3)-pの化合物を合成した。



【化32】

反応式(4)

[0091]

先ず、(c 1)4, 4'-ジョード-1, 1'-ビフェニル(9.0g,23 mmol)、4-アミノビフェニル(38g,230 mmol)、銅粉(6.9g,110 mmol)、炭酸カリウム(15g,110 mmol)を、100℃で15時間加熱した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をテトラヒドロフラン(400 ml)を加え、ろ過し、溶剤を減圧留去した。残さを、熱キシレンスラリー洗浄して、(c 6)N, N'-ビス(4-ビフェニリル)ベンジジン(5.5g,49%)を得た。

[0092]

3-ヨードフルオランテン(4. 5g, 9. 2 mmol)、酢酸パラジウム(6 0 m g, 0. 2 7 mmol)、トリーt-プチルホスフィン(0. 1 8 g, 0. 8 9 mmol)、ナトリウム—t-プトキシド(2. 7g, 2 9 mmol)、乾燥キシレン(2 0 0 ml)の混合液に、(c 6) N, N ービス(4 ービフェニリル)ベンジジン(6. 6g, 2 0 mmol)を 3 回に分けて加え、1 10 で 12 時間攪拌した。反応容器を冷却し、ろ過した。得られた固体を、キシレン、酢酸エチルで洗浄後、テトラヒドロフランで抽出した。ろ液を濃縮して得られた固体を、酢酸エチル、熱キシレンでスラリー洗浄して、構造式(3)—pに示すジフルオランテニル体(5. 3g, 30%)を得た。

[0093]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0094]

- (a) MS [TOF] $m/z = 887.9 [(M^+)]$
- (b) $^{1}H-NMR$ (CDC1₃, 400MHz) δ (ppm) 7. 15 (m, 2H), 7. 19-7. 51 (32H), 7. 65 (d, 2H, J=8Hz), 7. 83-7. 90 (8H)
- (c)UV-VIS吸収スペクトルピーク450nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク546 nm (in Dioxane)

[0095]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(3)-pの化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(1 1)の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された

[0096]

<実施例6>

下記反応式 (5) に従って、構造式 (3) -mの化合物を合成した。

【化33】

反応式(5)

[0097]

先ず、(c 1)4,4'-ジョード-1,1'-ビフェニル(6.0g, 15mmol)、3ーアミノビフェニル(25g, 150mmol)、銅粉(4.6g, 73mmol)、炭酸カリウム(10g, 73mmol)を、100℃で20時間加熱した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をテトラヒドロフラン(400ml)を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、熱キシレンスラリー洗浄して(c7)N, N'-ビス(3-ビフェニリル)ベンジジン(3.0g, 41%)を得た。

[0098]

次いで、3-ヨードフルオランテン(3. 0 g, 6. 1 mmol)、酢酸パラジウム(4 0 mg, 0. 1 8 mmol)、トリーt-ブチルホスフィン(0. 1 2 g, 0. 5 9 mmol)、ナトリウムーt-ブトキシド(1. 8 g, 1 9 mmol)、乾燥キシレン(1 1 0 ml)の混合液に、(c 7) N, N' ービス(3-ビフェニリル)ベンジジン(4. 4 g, 1 3 mmol)を3 回に分けて加え、1 1 0 \mathbb{C} \mathbb{C} 0 時間攪拌した。反応容器を冷却し、ろ過した。得られた固体を、キシレン、酢酸エチルで洗浄後、テトラヒドロフランで抽出した。抽出液を濃縮して得られた固体を、酢酸エチル、熱キシレンでスラリー洗浄して、構造式(3) -mのジフルオランテニル体(1. 4 g, 2 6 %)を得た。

[0099]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0100]

- (a) MS [TOF] m/z = 887.2 [(M^+)]
- (b) $^{1}H-NMR$ (CDCl₃) δ (ppm); 7. 09 (ddd, 2H, J=1Hz, 2Hz, 8Hz), 7. 19 (dt, 4H, J=2Hz, 8Hz), 7. 23 (dt, 2H, J=2Hz, 8Hz), 7. 26-7. 49 (26H), 7. 69 (d, 2H, J=8Hz), 7. 83-7. 90 (8H)
- (c) UV-VIS吸収スペクトルピーク443nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク541 n m (in Dioxane)

[0101]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(3)-mの化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(3)-mの化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された

[0102]

<実施例7>

下記反応式(6)に従って、構造式(3)-oの化合物を合成した。



【化34】

反応式(6)

[0103]

先ず、(c 1)4,4'-ジョード-1,1'-ビフェニル(1 1 g, 2 7 mm o 1)を、2-アミノビフェニル(4 6 g, 2 7 3 mm o 1)、銅粉(1 2 g, 1 8 0 mm o 1)、炭酸カリウム(2 7 g, 2 0 0 mm o 1)、o-ジクロロベンゼン(2 0 0 m 1)とともに、1 7 0 \mathbb{C} で4 5 時間攪拌した。反応容器にテトラヒドロフラン(5 0 0 m 1)を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、カラムクロマトグラフィーで精製して、(c 8) N, N ービス(2-ビフェニル)ベンジジン(3.4 g, 2 5 %)を得た。

[0104]

次いで、3-ヨードフルオランテン(3.4g, $10 \, \text{mmo } 1$)、酢酸パラジウム($6.3 \, \text{mg}$, $0.28 \, \text{mmo } 1$)、トリーtープチルホスフィン($0.2 \, \text{ml}$, $0.93 \, \text{mmo } 1$)、ナトリウムーtープトキシド(2.7g, $28 \, \text{mmo } 1$)、乾燥キシレン($70 \, \text{ml}$)の混合液に、(c.8)N,N'ービス(2-ビフェニル)ベンジジン(2.3g, $4.7 \, \text{mo } 1$)を3回に分けて加え、 $110 \, \text{℃で} 20 \, \text{時間攪拌した}$ 。反応液を室温まで冷却して ろ過し、ろ液を減圧留去した。残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、構造式(3.4g) ののジフルオランテニル体(1.4g, 3.4g%)を得た。

[0105]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0106]

- (a) MS [TOF] m/z = 886.4 [(M^+)]
- (b) $^{1}H-NMR$ (CDCl₃) δ (ppm); 6. 79 (tt, 2H, J=1Hz, 7Hz), 6. 84-6. 89 (6H), 6. 93 (d, 4H, J=8Hz), 7. 12-7. 21 (8H), 7. 24-7. 42 (18H), 7. 60 (d, 2H, J=8Hz), 7. 75 (m, 2H), 7. 80 (m, 2H)
- (c) UV-VIS吸収スペクトルピーク448nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク532 nm (in Dioxane)

[0107]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(3)-oの化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の吸収スペクトルピークから、合成された構造式(3)-oの化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された

[0108]

<実施例8>

下記反応式(7)に従って、構造式(7)の化合物を合成した。



【化35】

反応式(7)

[0109]

先ず、(c 1)4,4'-ジョード-1,1'-ビフェニル(2 1 g, 5 2 mm o 1)、1-アミノナフタレン(7 5 g, 5 2 0 mm o 1)、銅粉(1 7 g, 2 6 0 mm o 1)、炭酸カリウム(3 6 g, 2 6 0 mm o 1)をキシレン(1.5 1)とともに、1 0 0 $\mathbb C$ で2 0 時間 攪拌した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をテトラヒドロフラン(5 0 0 m 1)を加えてろ過し、ろ液を減圧留去した。残さを、メタノールスラリー洗浄して、(c 9) N, N'ービス(1-ナフチル)ベンジジン(3.0g,14%)を得た。

[0110]

次いで、3-ヨードフルオランテン(4. 9 g, 1 5 mm o 1)、酢酸パラジウム(5 0 Mg, 0. 2 2 mm o 1)、トリ-t-ブチルホスフィン(0. 1 5 g, 0. 7 4 mm o 1)、ナトリウム-t-ブトキシド(2. 0 g, 2 1 mm o 1)、乾燥キシレン(1 2 0 m 1)の混合液に、(c 9)N, N' - ビス(1-ナフチル)ベンジジン(3. 0 g, 6. 9 m o 1)を 3 回に分けて加え、1 1 0 \mathbb{C} で 2 0 時間攪拌した。反応容器を冷却し、固形物をろ取し、キシレン、酢酸エチルで洗浄した。得られた固体をキシレンに加熱溶解させ、不要物をろ過し、ろ液を減圧留去した。得られた固体を酢酸エチル、熱キシレンで順次スラリー洗浄を行い、構造式(7)に示すジフルオランテニル体(2. 1 g, 3 6 %)を得た。

[0111]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0112]

- (a) MS [TOF] m/z = 835. 8 [(M⁺)]
- (b) $^{1}H-NMR$ (CDC1₃) δ (ppm); 7. 18 (d, 2H, J=7Hz), 7. 25-7. 49 (22H), 7. 68-7. 75 (6H), 7. 79 (m, 2H), 7. 84-7. 92 (6H), 8. 06 (m, 2H)
- (c)UV-VIS吸収スペクトルピーク441nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク543 nm (in Dioxane)

[0113]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(7)の化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(7)の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

[0114]

<実施例9>

下記反応式(8)に従って、構造式(9)の化合物を合成した。



【化36】

反応式(8)

[0115]

先ず、(c 1 0) 4,4'-ジョード-1,1'-ビナフタレン(6 0 g, 1 2 0 mm o 1)、アニリン(4 0 0 m l)、銅粉(2 3 g, 3 6 0 mm o l)、炭酸カリウム(4 9 g, 3 6 0 mm o l)とともに 140で7時間加熱した。反応液を冷却後、結晶物をろ別、テトラヒドロフラン洗浄した母液を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた結晶をスラリー洗浄し、(c 1 1)ジフェニル置換体(1 2 g, 2 3 %)を得た。

[0116]

次いで、3-ヨードフルオランテン(20g, 61mmol)、酢酸パラジウム(0.19g, 0.85mmol)、トリ- \dot{t} -ブチルホスフィン(0.6ml, 2.8mmol)、ナトリウム-t-ブトキシド(7.9g, 82mmol)、トルエン(370ml)の混合液に(c1l)ジフェニル置換体(12g, 28mmol)を3回に分けて加え、100で5時間加熱した。反応液を冷却後、結晶物をろ別、テトラヒドロフラン洗浄した母液を濃縮した。残さをシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、構造式(9)のジフルオランテニル体(8.6g, 38%)を得た。

[0117]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0118]

- (a) MS [TOF] m/z = 835. 7 [(M⁺)]
- (b) ${}^{1}H-NMR$ (CDC1₃) δ (ppm); 6. 95 (t, 4H, J=7Hz), 7. 11 (d, 8H, J=7Hz), 7. 27-7. 36 (12H), 7. 41 (d, 4H, J=7Hz), 7. 44-7. 54 (12H)
- (c) UV-VIS吸収スペクトルピーク426nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク516 nm (in Dioxane)

$[0\ 1\ 1\ 9]$

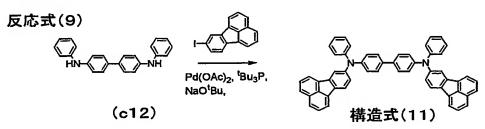
上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(9)の化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(9)の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された。

[0120]

<実施例10>

下記反応式(9)に従って、構造式(11)の化合物を合成した。

【化37】



[0121]



先ず、8-3-ドフルオランテン(20g, 61mmo1)、酢酸パラジウム(0.30g, 1.3mmo1)、トリ-t-ブチルホスフィン(1.0g, 5.0mmo1)、ナトリウム-t-ブトキシド(8.1g, 84mmo1)、トルエン(340m1)の混合液に(c12)ジフェニルベンジジン(9.3g, 28mmo1)を3回に分けて加え、90で18時間加熱した。反応液を冷却後、結晶物をろ別、テトラヒドロフラン洗浄した母液を濃縮した。残さをアセトニトリルーテトラヒドロフランを用いて5回スラリー洗浄して精製し、構造式(11)のジフルオランテニル体(12.2g, 60%)を得た。

[0122]

得られた化合物について、(a)質量分析(MS)、(b)核磁気共鳴分析(NMR)、(c)可視紫外吸収スペクトル分析(UV-VIS)、および(d)蛍光スペクトルのピーク測定を行い、次のような結果を得た。

[0123]

- (a) MS [TOF] m/z = 736. 2 [(M⁺)]
- (b) ${}^{1}H-NMR$ (CDC13) δ (ppm); 7. 06 (tt, 2H, J=1Hz, 8Hz), 7. 14 (dd, 2H, J=2Hz, 8Hz), 7. 22 (m, 8H), 7. 31 (m, 4H), 7. 51 (dt, 4H, J=2Hz, 9Hz), 7. 58 (dd, 2H, J=7Hz, 8Hz), 7. 61 (dd, 2H, J=7Hz, 8Hz), 7. 70 (d, 2H, J=2Hz), 7. 79-7. 88 (10H)
- (c)UV-VIS吸収スペクトルピーク433nm
- (d) 蛍光スペクトルピーク535nm (in Dioxane)

[0124]

上記(a)と(b)の分析結果から、実施例の合成法により、構造式(11)の化合物が合成されたことが確認された。また上記(d)の蛍光スペクトルピークから、合成された構造式(11)の化合物のフィルムが、色度の良好な緑色発光であることが確認された

[0125]

≪評価結果≫

下記表1には、各実施例1~10で合成した各有機発光材料(ジフルオランテニル体)について、蛍光量子収率(溶液中)の測定、熱分析による結晶化温度(Tc)およびガラス転移温度(Tg)の測定を行った結果を示す。この表1には、結晶化温度(Tc)ーガラス転移温度(Tg)の値をアモルファス性を表す値として示した。また、表1には、各有機発光材料を用いて構成された有機電界発光素子について、色度および輝度の半減寿命を測定した結果を示す。この有機電界発光素子は、各実施例1~10で合成した各有機発光材料をゲスト材料とし、特定のアリールアントラセン系ホスト材料とともに発光層を構成したものである。なお、色度については、有機電界発光素子内に共振器構造を有さない場合(通常)と、共振器構造を有する場合(共振)の値を示した。ここで、共振器構造を有する有機電界発光素子では、発光層を含む有機層の膜厚を調整することにより発光層で生じた発光光を共振させて取り出す構成となっている。

[0126]



		材料		素子	
実施例 No.	構造式	蛍光量子収率	アモルファス性	色度	半減寿命
		(溶液中)	Tc−Tg	通常/共振	
1	構造式(1)	0.77	223-154=69	(0.358, 0.598)/ (0.285, 0.677)	10,000h以上
2	構造式(2)-p	0.75	223-155=73	(0.400, 0.572)/ (0.359, 0.627)	35,000h相当
3	構造式(2)-m	0.69	237-146=91*	(0.359, 0.604)/ (0.290, 0.681)	65,000h相当*
4	構造式(2)-o	0.32	225-162=63	(0.366, 0.595)/ (0.259, 0.675)*	70,000h相当*
5	構造式(3)-p	0.77	238-165=73	(0.392, 0.602)/ (0.331, 0.642)	40,000h相当
6	構造式(3)-m	0.63	273-159=114*	(0.361, 0.601)/ (0.288, 0.633)	70,000h相当*
7	構造式(3)-o	0.75	230-158=72	(0.331, 0.619)/ (0.247, 0.695)*	80,000h相当*
8	構造式(7)	0.59	276-196-80*	(0.358, 0.604)/ (0.265, 0.680)*	70,000h相当*
9	構造式(9)	0.65	N.D198=N.D.*	(0.266, 0.572)/ (0.207, 0.662)*	17,000h相当
10	構造式(11)	0.61	210-147=63	(0.329, 0.601)*/ (0.225, 0.674)*	13,000h相当

緑色の色度標準値 sRGB (0.300,0.600) / NTSC (0.210, 0.710)

* 良好な特性値

[0127]

上記表 1 に示すように、各実施例 $1 \sim 10$ で合成した各有機発光材料(ジフルオランテニル体)は、次のような効果が確認された。

[0128]

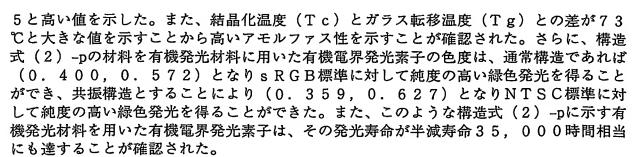
<実施例1>

実施例1で合成した構造式(1)に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.77と高い値を示した。また、結晶化温度(Tc)とガラス転移温度(Tg)との差が69 と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(1)の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.358, 0.598)となりsRGB標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.285, 0.677)となりNTSC標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(1)に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命10, 000時間以上にも達することが確認された。

[0129]

<実施例2>

実施例2で合成した構造式(2)-pに示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.7 出証特2004-3113737



[0130]

く実施例3>

実施例3で合成した構造式(2)-mに示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.69と高い値を示した。また、結晶化温度(Tc)とガラス転移温度(Tg)との差が91℃と大きな値を示すことから非常に高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(2)-mの材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.359,0.604)となりsRGB標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.290,0.681)となりNTSC標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(2)-mに示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命65,000時間相当にも達することが確認された。

[0131]

以上、特に、構造式(2)-mに示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の長寿命化が図られることが確認された。

[0132]

<実施例4>

実施例 4 で合成した構造式(2) -oに示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.3 2 であった。また、結晶化温度(T c)とガラス転移温度(T g)との差が6 3 C と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(2) -oの材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.36 6 6 0.595)となり s R G B 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.259, 0.675)となりNTSC標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(2) -oに示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命30,00時間相当にも達することが確認された。

[0133]

以上、特に、構造式(2)-oに示す有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、NTSC標準に対する非常に純度の高い緑色発光と、長寿命化が図られることが確認された。

[0134]

<実施例5>

[0135]





<実施例6>

実施例6で合成した構造式(3)-mに示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.63であった。また、結晶化温度(Tc)とガラス転移温度(Tg)との差が114 Cと大きな値を示すことから非常に高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(3)-mの材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.361, 0.601)でありsRGB標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.288, 0.633)となりNTSC標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(3)-mに示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命70, 000時間相当にも達することが確認された。

[0136]

以上、特に、構造式(3)-mに示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、長寿命化が図られることが確認された。

[0137]

<実施例7>

実施例7で合成した構造式(3)-oに示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.75であった。また、結晶化温度(Tc)とガラス転移温度(Tg)との差が72℃と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(3)-oの材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.331,0.619)でありsRGB標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.235,0.699)となりNTSC標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(3)-oに示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命80,000時間相当にも達することが確認された。

[0138]

以上、特に、構造式(3)-oに示す有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、NTSC標準に対する非常に純度の高い緑色発光と、長寿命化が図られることが確認された。

[0139]

<実施例8>

実施例 8 で合成した構造式 (7) に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が 0.59 であった。また、結晶化温度 (Tc) とガラス転移温度 (Tg) との差が 80 ℃と大きな値を示すことから非常に高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式 (7) の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば (0.358,0.604) であり s R G B 標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより (0.265,0.680) となりNTS C 標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式 (7) に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命 (7)000時間相当にも達することが確認された。

[0140]

以上、特に、構造式(7)に示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、NTSC標準に対する非常に純度の高い緑色発光と、長寿命化が図られることが確認された。

[0141]

<実施例9>

実施例9で合成した構造式(9)に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.65であった。また、熱分析時に結晶化温度(Tc)は観測されなかった(N.D.)ことから非常に高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(9)の材料を有

出証特2004-3113737





機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.266,0.572)でありsRGB標準に対して純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.207,0.662)となりNTSC標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(9)に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命17,000時間相当にも達することが確認された。

[0142]

以上、特に、構造式(9)に示す有機発光材料はアモルファス性に優れ、またこの有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機有機電界発光素子を構成することにより、この有機電界発光素子の、NTSC標準に対する非常に純度の高い緑色発光が得られることが確認された。

[0143]

<実施例10>

実施例10で合成した構造式(11)に示す有機発光材料は、その蛍光量子収率が0.61であった。また、結晶化温度(Tc)とガラス転移温度(Tg)との差が63℃と大きな値を示すことから高いアモルファス性を示すことが確認された。さらに、構造式(11)の材料を有機発光材料に用いた有機電界発光素子の色度は、通常構造であれば(0.329,0.601)でありsRGB標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができ、共振構造とすることにより(0.225,0.674)となりNTSC標準に対して非常に純度の高い緑色発光を得ることができた。また、このような構造式(11)に示す有機発光材料を用いた有機電界発光素子は、その発光寿命が半減寿命13,000時間相当にも達することが確認された。

[0144]

以上、特に、構造式(9)に示す有機発光材料を発光層のゲスト材料として用いて有機電界発光素子を構成することにより、有機電界発光素子の、sRGB標準およびNTSC標準に対する非常に純度の高い緑色発光が得られることが確認された。

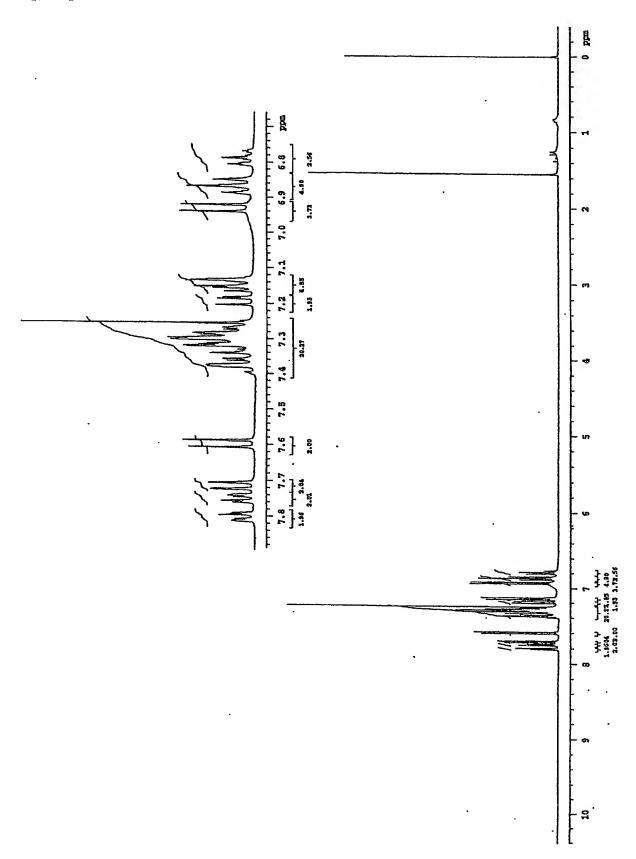
【図面の簡単な説明】

[0145]

【図1】合成した構造式(2)-oの化合物のNMRのスペクトルである。



【書類名】図面 【図1】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】発光効率および色純度が十分に良好でかつ信頼性のより高い、緑色の発光層の構成に適する有機発光材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】下記一般式(1)で示され、緑色発光する素子の発光層に用いられることを 特徴とする有機発光材料。

【化1】

ただし、一般式(1)中において、 n^1 は0以上3以下の整数であり、 R^1 は炭素数10以下のアルキル基であり、A r^1 は炭素数20以下の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素から誘導され炭素数10以下の置換基を有しても良い一価基であり、A r^2 は環数 $1\sim3$ の単環あるいは縮環式芳香族炭化水素で構成された炭素原子数30以下の環集合体から誘導され炭素数4以下の置換基を有しても良い二価基である。

【選択図】なし

特願2004-315486

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2004-315486

受付番号

50401852536

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成16年11月 4日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002185

【住所又は居所】

東京都品川区北品川6丁目7番35号

【氏名又は名称】

ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100086298

【住所又は居所】

神奈川県厚木市旭町4丁目11番26号 ジェン

トビル3階 船橋特許事務所

【氏名又は名称】

船橋 國則



出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
blurred or illegible text or drawing
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.